

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209646

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

---

(51)Int.Cl.	C09C 3/06
	A61K 7/00
	A61K 7/02
	C09C 1/36

---

(21)Application number : 10-022768

(71)Applicant : KANEBO LTD  
DAITO KASEI KOGYO KK

(22)Date of filing : 19.01.1998

(72)Inventor : KURODA AKIHIRO  
SHIMOMURA MASATAKA  
WAKI YOSHITETSU

---

(54) REDUCED-ACTIVITY TITANIUM OXIDE POWDER AND COSMETIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a titanium oxide powder having reduced photocatalytic activity and excellent touch, sebum resistance, and ultraviolet-screening effect and to provide a cosmetic.

SOLUTION: There are provided a reduced-activity titanium oxide powder coated with silicon oxide and prepared by coating a titanium oxide powder with at least one member selected among organosiloxanes and silicone resins in a non-gaseous state and heating the coated powder at a temperature of 600-1,000° C in an oxygenous atmosphere and a cosmetic containing the same.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209646

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 C	3/06	C 0 9 C	3/06
A 6 1 K	7/00	A 6 1 K	7/00 B
	7/02		7/02 P
C 0 9 C	1/36	C 0 9 C	1/36

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-22768	(71) 出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月19日	(71) 出願人	391015373 大東化成工業株式会社 大阪府大阪市旭区赤川1丁目6番28号
		(72) 発明者	黒田 章裕 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘紡株式会社化粧品研究所内
		(72) 発明者	霜村 昌孝 大阪市旭区赤川1丁目6番28号 大東化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性抑制型酸化チタン粉体および化粧料

(57) 【要約】

【課題】 光触媒活性が抑制され、感触、耐皮脂性、紫外線防御効果に優れた酸化チタン粉体、および化粧料を提供する。

【解決手段】 酸化チタン粉末を、オルガノシロキサン類、シリコーン樹脂の1種以上にて非気相状態で被覆した後、酸素含有雰囲気中で600～1000℃の温度にて加熱することで、酸化珪素で被覆処理された活性抑制型酸化チタン粉体、および該活性抑制型酸化チタン粉体を含有する化粧料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化チタン粉末を、オルガノシロキサン類、シリコン樹脂の 1 種以上にて非気相状態で被覆した後、酸素含有雰囲気中で 600～1000℃の温度にて加熱することで、酸化珪素で被覆処理されていることを特徴とする活性抑制型酸化チタン粉体。

【請求項 2】 酸化チタン粉末の平均一次粒子径が 5 nm～20 μm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の活性抑制型酸化チタン粉体。

【請求項 3】 酸化チタン粉末の平均一次粒子径が 10 ～300 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の活性抑制型酸化チタン粉体。

【請求項 4】 オルガノシロキサン類、シリコン樹脂の 1 種以上の被覆量が 2～80 重量%であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の活性抑制型酸化チタン粉体。

【請求項 5】 オルガノシロキサン類、シリコン樹脂の 1 種以上の被覆量が 2～9 重量%であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の活性抑制型酸化チタン粉体。

【請求項 6】 光照射開始直後のスーパーオキシドアニオンラジカルの発生強度角度が 4° 以下である光触媒活性を有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の活性抑制型酸化チタン粉体。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の活性抑制型酸化チタン粉体を含有することを特徴とする化粧料。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の活性抑制型酸化チタン粉体と、紫外線防御成分の 1 種以上とを含有することを特徴とする化粧料。

【請求項 9】 紫外線防御成分として活性抑制型酸化亜鉛粉体を含有することを特徴とする請求項 8 記載の化粧料。

【請求項 10】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の活性抑制型酸化チタン粉体と、抗酸化剤の 1 種以上とを含有することを特徴とする化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸化珪素にて被覆処理することで、光触媒活性が抑制され、感触、耐皮脂性、紫外線防御効果に優れた酸化チタン粉体、およびその配合化粧料に関する。さらに詳しくは、酸化チタン粉末の表面をオルガノシロキサン類、シリコン樹脂の 1 種以上で被覆した後、高温で加熱し、酸化チタン粉末の表面に酸化珪素を生成させることで、酸化チタン粉末の光触媒活性を抑制するとともに感触、耐皮脂性、紫外線防御効果に優れた酸化チタン粉体、およびその配合化粧料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 酸化チタン粉末は、従来白色顔料、紫外

線防御素材として化粧品等に多用されている。しかしながら、酸化チタン粉末は光半導体として紫外線を吸収する一方で、紫外線のエネルギーを電子などの形で放出するため、酸化チタン近傍に各種ラジカルが形成されてしまう問題がある。そしてこの傾向は微粒子になる程強く発現する。そのため、酸化チタン粉末、特に微粒子酸化チタンを化粧料に配合する場合には、従来から酸化チタン粉末の表面を無機酸化物でコーティングし、ラジカルの発生を抑制する試みが行われてきた。もし、未処理の酸化チタン粉末を用いようとすると、この光触媒活性のために、酸化チタン粉末の配合量や共存する他の配合成分について厳選しなければならない煩雑性があった。

【0003】 不活性な無機化合物で酸化チタン粉末の表面を覆う方法としては、例えば、①特公昭 41-21351 号公報、特公昭 49-16531 号公報、米国特許第 3437502 号などにあるように、酸化チタン粉末の表面をアルミナ、シリカなどの無機酸化物で湿式被覆する方法、②特開昭 63-139015 号公報に提案されているように、特に粉体の凝集性を改善するために、環状シリコン化合物や低分子量の直鎖状シリコン化合物を蒸気の形で活性点を有する粉体と接触させ、粉体の活性点により、上記シリコン化合物を重合させた後に、焼成する方法などが知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記①の方法である湿式法にて被覆を行った場合には、被覆物を酸化チタン粉末上に均一に薄く被覆することは困難であり、活性を十分に消去させるためには、一般的に 20 重量%以上の表面処理量を確保する必要がある。また、湿式法を用いた場合には、酸化チタン粉末の一次粒子同士が被覆物により凝集状態を形成し、未処理物と比較して粉体の感触が重めになる場合が多い。また、上記②の方法では、シリコン化合物を一度蒸気の形で粉体に供給しなければならず手間がかかることと、処理できるシリコン化合物の量が粉体の触媒活性に依存してしまい、自由に処理量がコントロールできないこと、そして感触が硬くなる問題がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、これらの問題点に鑑み、酸化チタン粉末の被覆処理条件と加熱温度条件等について鋭意検討した結果、酸化チタン粉末の表面をオルガノシロキサン類、シリコン樹脂の 1 種以上で非気相状態で被覆した後、600～1000℃の温度にて加熱することで、より簡便に、より少ない被覆量で酸化チタン粉末の光触媒活性を抑制でき、かつ感触に優れた改質粉体が得られることを見いだした。そして、上記被覆量を増やした場合には、触媒活性の抑制だけでなく、独特のなめらかな感触を有する改質粉体が得られることを見いだした。さらに、この活性抑制型酸化チタン粉体を含有する化粧料が製品の安定性、感

触、耐脂性、紫外線防御効果に優れることを見いだした。

【0006】すなわち、第1の本発明は、酸化チタン粉末を、オルガノシロキサン類、シリコン樹脂の1種以上にて非気相状態で被覆した後、酸素含有雰囲気中で600～1000℃の温度にて加熱することで、酸化珪素で被覆処理されていることを特徴とする活性抑制型酸化チタン粉体にある。

【0007】第2の本発明は、用いる酸化チタン粉末の平均一次粒子径が5nm～20μmの範囲にあることを特徴とする上記の活性抑制型酸化チタン粉体にある。

【0008】第3の本発明は、用いる酸化チタン粉末の平均一次粒子径が10～300nmの範囲にあることを特徴とする上記の活性抑制型酸化チタン粉体にある。

【0009】第4の本発明は、オルガノシロキサン類、シリコン樹脂の1種以上の被覆量が2～80重量%であることを特徴とする上記の活性抑制型酸化チタン粉体にある。

【0010】第5の本発明は、オルガノシロキサン類、シリコン樹脂の1種以上の被覆量が2～9重量%であることを特徴とする上記の活性抑制型酸化チタン粉体にある。

【0011】第6の本発明は、光照射開始直後のスーパーオキシドアニオンラジカルの発生強度角度が4°以下である光触媒活性を有する上記の活性抑制型酸化チタン粉体にある。

【0012】第7の本発明は、上記発明で得られた活性抑制型酸化チタン粉体を含有することを特徴とする化粧料にある。

【0013】第8の本発明は、上記発明で得られた活性抑制型酸化チタン粉体と、紫外線防御成分の1種以上とを含有する化粧料にある。

【0014】第9の本発明は、上記発明で得られた活性抑制型酸化チタン粉体と、活性抑制型酸化亜鉛粉体とを含有する化粧料にある。

【0015】第10の本発明は、上記発明で得られた活性抑制型酸化チタン粉体と、抗酸化剤の1種以上とを含有する化粧料にある。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳説する。本発明で用いる酸化チタン粉末は、その平均一次粒子径が5nm～100μmの範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは10～300nmである。5nm未満では、粒子径が小さすぎるため工業的に得ることが難しく、また100μmを超えると、粒子径が大きすぎるために官能特性に劣る場合がある。特に、平均一次粒子径が10～300nmの範囲にある微粒子酸化チタンの場合、粉体自体の活性が強く、本発明の表面処理による触媒活性低下のメリットが最も強く得られる特徴がある。また、本発明で用いる一次粒子径の測定方法

としては、電子顕微鏡観察による方法が最も好ましい。

【0017】本発明で用いる酸化チタン粉末の形状としては、例えば、球状、板状、紡錘状、不定形状、棒状などの形状が挙げられるが、特に限定されない。

【0018】本発明で用いる酸化チタン粉末としては、その結晶型がアナターゼ型、ルチル型、アモルファス型、およびこれらの混合系から選ぶことができる。また、純粋にTiO<sub>2</sub>の化学式で表される化合物以外にも、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリウム、酸化亜鉛などの無機酸化物にて処理された酸化チタン粉末を用いることも可能であるが、未処理の酸化チタン粉末を用いることが好ましい。

【0019】本発明で用いられるオルガノシロキサン類、シリコン樹脂の例としては、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ビフェニルポリシロキサン、アルキル変性シリコン、アルコキシ変性シリコン、トリメチルシロキシケイ酸、アクリルシリコン、シリコンレジンなどが挙げられる。また、これらのオルガノシロキサン類、シリコン樹脂と、シランカップリング剤、アルミニウムカップリング剤などを同時に用いることも可能である。上記のオルガノシロキサン類、シリコン樹脂は、常温で液状及び/又は固体状態を示すものであり、固体状態のものはシリコン樹脂であって、シリコン樹脂の中で溶剤に溶解するものは、溶剤に溶解して使用することも可能である。好ましいオルガノシロキサン類、シリコン樹脂としては、メチルヒドロジェンポリシロキサンやジメチルポリシロキサンである。さらに、これらの化合物の中でも、珪素原子数が8～1000の範囲にあるものが、均一処理に優れるために特に好ましい。

【0020】本発明で用いる、被覆処理の方法は、酸化チタン粉末の光触媒活性を抑制するための十分な被覆処理量を得るため、非気相状態で実施する。非気相状態とは、固体/液体、固体/固体の状態、酸化チタン粉末と、オルガノシロキサン類、シリコン樹脂の1種以上を接触させ被覆処理することを言う。被覆方法としては、例えば、以下に示す方法が挙げられる。

①湿式法：アルコール、トルエン、水、揮発性シリコン等の溶媒を用いて、酸化チタン粉末と、オルガノシロキサン類、シリコン樹脂の1種以上を混合し、よく攪拌・分散した後、溶媒を除去して被覆処理する方法。

②乾式法：酸化チタン粉末と、オルガノシロキサン類、シリコン樹脂の1種以上をミキサーなどの混合装置を用いて被覆処理する方法。

③メカノケミカル法：ボールミル等の装置を用いて、酸化チタン粉末にオルガノシロキサン類、シリコン樹脂の1種以上を機械的に被覆する方法。

【0021】また、これらの方法では、ビーズミル等を使用して微粉砕を行ったり、処理中または後に200℃

位までの予備加熱処理を行うことも可能である。予備加熱処理を行った場合、その後の加熱処理工程で低沸点成分の蒸発による引火の問題が避けられるため好ましい。さらに、オルガノシロキサン類、シリコーン樹脂の2種以上を併用することも可能である。但し、被覆処理を行う化合物としてフッ素や塩素を含む場合は、次の加熱工程でフッ素ガスや塩素ガスが発生し、加熱装置を痛めるため好ましくない。

【0022】本発明における酸化チタン粉末に対するオルガノシロキサン類、シリコーン樹脂の1種以上の被覆量としては、酸化チタン粉末、ポリシロキサン類、シリコーン樹脂の総量に対し、2~80重量%が好ましく、さらに好ましくは2~9重量%である。この範囲では、光触媒活性の抑制効果、感触、耐皮脂性、紫外線防御効果に優れる。特に、2~9重量%の範囲では焼成処理による凝集が生じにくい領域にあり、かつ光触媒活性の抑制効果、感触、耐皮脂性、紫外線防御効果が充分に発揮できる利点がある。一方、9~80重量%の領域では、独特のなめらかな感触を粉体に付与することができ、この感触は同量のシリカを湿式処理したり、気相状態で表面処理した場合には認められない特徴である。さらに、本発明の方法では、その粉体表面が均一に酸化珪素で被覆されているため、水に対する分散性が向上する利点もある。

【0023】本発明では、上記の被覆処理を行った後、酸素含有雰囲気下である、空气中、酸素中、または酸素と他の気体の混合系の中で、600~1000℃の温度範囲、好ましくは600~900℃の温度範囲にて加熱処理を行う必要がある。600℃未満では、酸化珪素の皮膜が得られにくいことため光触媒活性の抑制が充分でなく、また1000℃を超えると、酸化チタン粉末の融着が生じ、紫外線防御効果の低下や感触の悪化を生じる問題がある。また、この加熱処理の時間は、加熱温度、使用した化合物によって異なり、例えば、1分間~2日間が挙げられるがこれに限定されるものではない。一般的には、工業的に有利な0.5~12時間の範囲が好ましく、特に上記設定温度での加熱時間(昇温、下温時間を含めない)としては2~6時間が好ましい。また、昇温のスピードとしては早い方が安定した品質の改質粉体を得られることから好ましい。

【0024】また、加熱温度が低く、かつ一次粒子径が小さい場合には、酸化珪素以外に若干量の珪素の水酸化物が粉体表面に生成される場合もあるが、この場合も本発明の活性抑制の目的に合うため特に問題はない。

【0025】本発明の活性抑制型酸化チタン粉体は光触媒活性が低い特徴を持つが、本発明では光触媒活性を下記の評価方法を用いて評価を行った場合に、ラジカル発生強度角度が4°以下であることが好ましい。ラジカル発生強度角度が4°以下であれば、光触媒活性は抑制されていると考えられる。なお、市販の未処理酸化チタン

粉末(アナターゼ型、アナターゼ型とルチル型の混合物)のラジカル発生強度角度を測定したところ、15~25°の範囲にある。

【0026】[光触媒活性の評価方法] 試料を90重量%エタノール水溶液に超音波を用いて分散させ、0.05重量%の試料溶液を作製する。これにラジカルトラップ剤を加え、超音波を用いて混合する。紫外線照射源として、キセノンランプ、D2ランプ、高圧水銀灯などを用い、フィルターを用いて可視光、赤外光、UVC領域の紫外線をカットし、UVA、UVB領域の紫外線のみを照射できるように調整する。紫外光を光ファイバーを用いてESRに設置した試料容器に照射する。そしてスーパーオキシドアニオンラジカルをターゲットとして、照射0~750秒までの時間範囲でラジカル発生量をESRにより測定する(ラジカル種としてはOH・ラジカル、メチルラジカルなどもあるが、酸化チタン粉末自体の光触媒活性を評価する意味ではスーパーオキシドアニオンラジカルが好ましい)。試料ごとの測定値の比較は、同時に測定したマンガンの値を100とした相対値を用いることにより、試料間の誤差を修正した。

【0027】また、活性の評価としては、現在明確な学説が無いため以下の(A)、(B)2通りのいずれかが用いられているが、ここでは、ラジカル発生強度角度を用いて評価した。なお、評価にラジカル発生量の最大値を用いることも可能であり、表面処理によりラジカル発生量が低下することも確認できるが、最大値と光触媒活性の関係がまだ明確でない問題がある。

(A) 照射0秒からのピークの立ち上がりの角度(ラジカル発生強度角度)を比較する。

(B) 照射0~750秒までの時間範囲でラジカル発生量の最大値を比較する。上記(A)の測定方法を以下詳述するが、分散液の安定性が悪く、急速に沈降してしまう試料の測定は、定量性がないものとして評価から除外した。

【0028】[ラジカル発生強度角度の測定方法] 光照射直後(0~数分)のラジカル発生量のグラフからラジカル発生初期のグラフの傾き(接線の傾き)を求める。なお、接線は照射0分とラジカル発生量が0の点を通るものとする。その傾きをkとすると、

$k = \text{ラジカル発生量(マンガン相対値)} / \text{時間(単位: 秒)}$

として表される。そしてラジカル発生強度角度をrとすると、rとkは以下の関係になり、角度を求めることができる。

$r(\text{単位: 度}) = \tan^{-1}(k)$

例えば、原点と(37秒, マンガン相対値10)の場所を接線が通過しているとする、 $r = \tan^{-1}(10/37) = 15^\circ$ となる。

【0029】本発明では、得られた活性抑制型酸化チタ

ン粉体をさらに、シリコーン処理、シラン処理、フッ素化合物処理、油剤処理、金属石鹸処理、ワックス処理、N-アシル化リジン処理、金属酸化物処理、メタクリル酸メチルなどの樹脂処理、粘剤処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理などの従来公知の方法で表面処理して用いることが可能である。

【0030】本発明の活性抑制型酸化チタン粉体は、化粧料以外にも、樹脂、塗料、インキ、ガラス、繊維、紙、トナーなどにも使用が可能である。

【0031】本発明の化粧料では、活性抑制型酸化チタン粉体と紫外線防御成分の一種以上を併用することにより、さらに紫外線防御効果に優れるので好ましいが、紫外線防御成分としては、UV-A（波長400～320nm）、UV-B（320nm～280nm）に対応している有機系および無機系の紫外線防御剤が使用できる。有機系紫外線防御剤としては、例えば、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-硫酸、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、p-メトキシヒドロケイ皮酸 ジェタノールアミン塩、パラアミノ安息香酸（以後、PABAと略す）、サリチル酸ホモメンチル、メチルーO-アミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、オクチルジメチルPABA、メトキシケイ皮酸オクチル、サリチル酸オクチル、2-フェニル-ベンズイミダゾール-5-硫酸、サリチル酸トリエタノールアミン、3-（4-メチルベンジリデン）カンフル、2,4-ジヒドロキシベンゾフェニン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-N-オクトキシベンゾフェノン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、4-（3,4-ジメトキシフェニルメチレン）-2,5-ジオキソ-1-イミダゾリジプロピオン酸2-エチルヘキシルやこれらの誘導体、高分子変性体などが挙げられる。

【0032】無機系紫外線防御剤の例としては、平均一次粒子径が5～300nmの範囲にある二酸化チタン、低次酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化セリウム・ジルコニウム、鉄ドーピング酸化チタンなどが挙げられる。また、これらの粉体の形状としては、球状、紡錘状、棒状、不定形状、板状などが挙げられるが特に限定されない。また、これらの粉体をさらに従来公知の方法で表面処理を行っても構わない。表面処理の例としては、シリコーン処理、シラン処理、フッ素化合物処理、油剤処理、金属石鹸処理、ワックス処理、N-アシル化リジン処理、金属酸化物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理、粘剤処理などが挙げられ

る。上記の無機系紫外線防御剤の中で、光触媒活性を抑制した酸化亜鉛粉体を、光触媒活性抑制型酸化チタンと併用すると、紫外線防御効果と製品の安定性に優れるため好ましい。この光触媒活性抑制型酸化亜鉛粉体としては、例えば、酸化亜鉛粉末を、オルガノシロキサン類、シリコーン樹脂の1種以上にて非気相状態で被覆した後、酸素含有雰囲気中で600～950℃の温度にて加熱することで、酸化珪素で被覆処理された活性抑制型酸化チタン粉体などが挙げられる。

【0033】また、本発明の化粧料では抗酸化剤を併用することが、酸化亜鉛粉末などの光触媒活性による、他の配合成分の変質を防止するためにも好ましく、その抗酸化剤の例としては、例えば、トコフェロール類、SO<sub>2</sub>D、フェノール類、テルペン類、ブチルヒドロキシトルエン、ビタミンC、ビタミンE、カテキン類、グルコース、ヒアルロン酸、β-カロチン、テトラヒドロクルクミン、茶抽出物、ゴマ抽出物、アントシアニン、配糖体などの植物系等の抗酸化剤など従来公知の物質を用いることができる。

【0034】本発明の化粧料では、上記の粉体以外に、通常化粧料に用いられる油剤、粉体（顔料、色素、樹脂）、フッ素化合物、樹脂、界面活性剤、粘剤、防腐剤、香料、保湿剤、生理活性成分、塩類、溶媒、キレート剤、中和剤、pH調整剤などの成分を同時に配合することができる。

【0035】粉体としては、例えば、赤色104号、赤色201号、黄色4号、青色1号、黒色401号等の色素、黄色4号A1レーキ、黄色203号Baレーキなどのレーキ色素、ナイロンパウダー、シルクパウダー、ウレタンパウダー、テフロンパウダー、シリコーンパウダー、セルロースパウダー、シリコーンエラストマーなどの高分子、黄酸化鉄、赤色酸化鉄、黒酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、群青、紺青などの有色顔料、酸化チタン、超薄片状酸化チタン、バルーン状酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛などの白色顔料、タルク、マイカ、セリサイト、カオリンなどの体質顔料、雲母チタンなどのパール顔料、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウムなどの金属塩、シリカ、アルミナなどの無機粉体、微粒子酸化鉄、ベントナイト、ス멕タイトなどが挙げられる。これらの粉体の形状、大きさに特に制限はない。これらの粉体についても、前記同様に従来公知の表面処理が行われていてもいなくても構わない。

【0036】油剤の例としては、セチルアルコール、イソステアリアルアルコール、ラウリルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクチルドデカノールなどの高級アルコール、イソステアリン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸などの脂肪酸、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどの多価アルコール、ミリスチン酸ミリスチ

ル、ラウリン酸ヘキシル、オレイン酸デシル、ミリスチン酸イソプロピル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、モノステアリン酸グリセリン、フタル酸ジエチル、モノステアリン酸エチレングリコール、オキシステアリン酸オクチルなどのエステル類、流動パラフィン、ワセリン、スクワランなどの炭化水素、ラノリン、還元ラノリン、カルナバロウなどのロウ、ミンク油、カカオ脂、ヤシ油、パーム核油、ツバキ油、ゴマ油、ヒマシ油、オリーブ油などの油脂、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・コオリゴマーなどが挙げられる。

【0037】また、別の形態の油剤の例としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン、フルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン、アルキル変性オルガノポリシロキサン、末端変性オルガノポリシロキサン、フッ素変性オルガノポリシロキサン、アモジメチコン、アミノ変性オルガノポリシロキサン、シリコーンゲル、アクリルシリコーン、トリメチルシロキシケイ酸、シリコーンRTVゴムなどのシリコーン化合物、パーフルオロポリエーテル、フッ化ビッチ、フルオロカーボン、フルオロアルコール、フッ素化シリコーンレジンなどのフッ素化合物が挙げられる。

【0038】界面活性剤としては、例えば、アニオン型界面活性剤、カチオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、ベタイン型界面活性剤を用いることができる。

【0039】溶媒としては、精製水、エタノール、軽質流動イソパラフィン、低級アルコール、エーテル類、LPG、フルオロカーボン、N-メチルピロリドン、フルオロアルコール、パーフルオロポリエーテル、代替フロン、次世代フロン、揮発性シリコーンなどが挙げられる。

【0040】本発明の化粧料としては、ファンデーション、白粉、アイシャドウ、アイライナー、チーク、口紅、ネイルカラーなどのメイクアップ化粧料、乳液、クリーム、ローション、カラミンローション、サンスクリーン剤、サンタン剤、アフターシェーブローション、プレシェーブローション、パック料、クレンジング料、洗顔料、アクネ対策化粧料などの基礎化粧料、ヘアカラー、ボディパウダー、デオドラント、石鹸、ボディシャンプー、シャンプー、リンス、入浴剤、香水などが挙げられる。

【0041】本発明の化粧料における、活性抑制型酸化チタン粉末の配合量としては、化粧料の総量に対して、0.1~100重量%が好ましく、さらに好ましくは1~60重量%である。また、紫外線防御成分、活性抑制型酸化亜鉛粉末の配合量としては、0.1~50重量%が好ましい。さらに、抗酸化剤の配合量としては、0.001~10重量%が好ましい。

【0042】本発明の化粧料の剤型としては、二層状、

油中水型エマルジョン、水中油型エマルジョン、ジェル状、スプレー、ムース状、油性、固形状など従来公知の剤型を使用することができる。特に、サンスクリーン剤の用途には、二層状、油中水型エマルジョン、ジェル状が好ましく、またファンデーション用途としては、固形状、固型エマルジョン状、ジェル状、油中水型エマルジョン、水中油型エマルジョン、油性、ムースなどが好ましい。

#### 【0043】

10 【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、酸化チタン粉末の表面に酸化珪素など生成されていることの確認は、電子顕微鏡写真と比色分析法などの通常の方法によって実施した。

#### 【0044】(1) 光触媒活性評価 (粉末)

前記の評価方法に基づき、ESRとして、日本電子製JEF-FE2XGを用い、ラジカルトラップ剤として5, 5-ジメチル-1-ピロリ-1-オキシド(DMPO)を濃度1.5重量%で用い、測定ラジカル種としてスーパーオキシドアニオンラジカルに焦点を当てて評価を行った。また、紫外線源としては、ウシオ電機製SPOT CURE-UIS25102を用い、20mW/cm<sup>2</sup>の照射エネルギーで紫外線照射を行った。なお、紫外線量の測定は、Melles Griot社製Broad Band Power/Energy Meter 13PE001型を使用して測定した。そして、評価は、前述のラジカル発生強度角度を用いて行った。角度が大きいほどラジカルの発生量が多いことを示し、また角度が低いほどラジカルの発生量は少なく光触媒活性が抑制されていることを示す。

#### 30 【0045】(2) 硬さの有無

粉末の凝集の影響によると考えられる硬さの有無を専門検査員により判定した。判定は、粉末を内腕部に塗布した時のざらつきから判断した。

#### 【0046】(3) 官能特性評価

専門パネラー20名を用いて、試作品(化粧料)の官能特性を、夏場に一週間の連用試験で評価した。評価項目としては、「感触に優れるか」、「皮脂による脂浮きが感じられるか」の2項目で行った。「感触に優れる」、「脂浮きしない」を+5点、「感触が悪い」、「皮脂に弱い」を0点とし、その間を計4段階で評価し、全員の点数の合計を以て評価結果とした。従って、点数が高いほど、評価が高いことを示す。

#### 【0047】(4) 紫外線防御効果

専門パネラー6名を用いて、試作品(化粧料)の紫外線防御効果を評価した。日中、屋外でテニスをを行い、日焼けの状態から表1に示す評価基準に従って評価した。パネラー全員の点数の合計を以て評価結果とした。従って、点数が高いほど、紫外線防御効果が高いことを示す。

#### 50 【0048】



【表 1】

状 態	点 数
サンバーンが全く認められない	+ 5 点
ややサンバーンが認められる	+ 2 点
サンバーンが認められる	0 点

## 【0049】実施例 1

平均一次粒子径が 17 nm のルチル型微粒子酸化チタン 92 重量部とメチルヒドロジェンポリシロキサン (KF-99P、信越化学工業社製) 8 重量部をイソプロピルアルコール (IPA) 中に投入しよく攪拌した後、IPA を減圧下に加熱して除去した。得られた粉体をアトマイザーを用いて粉碎した。次いで、高温焼成炉を用いて空气中で 800℃ で 2 時間加熱処理を行い、酸化珪素で被覆した目的とする活性抑制型微粒子酸化チタン粉体を得た。但し、高温加熱炉は試料投入後、室温から連続的に昇温させ、目標加熱条件後に空冷する条件で加熱処理を行った (以下も同様である。))。

## 【0050】実施例 2

平均一次粒子径が 0.2 μm のアナターゼ型酸化チタン粉末 95 重量部に、メチルヒドロジェンポリシロキサン (KF-9901) 5 重量部を攪拌下にスプレーを用いて投入し、180℃ にて 1 時間予備加熱処理を行った。次いで、高温加熱炉を用いて空气中で 700℃ で 1 時間加熱処理を行い、酸化珪素で被覆した目的とする活性抑制型酸化チタン粉体を得た。

## 【0051】実施例 3

平均一次粒子径が 35 nm のルチル型酸化チタン粉末 60 重量部とメチルヒドロジェンポリシロキサン (KF-99P) 35 重量部とジメチルポリシロキサン (20cs) 5 重量部をトルエン中に投入しよく攪拌した後、トルエンを減圧下に加熱して除去した。得られた粉体をアトマイザーを用いて粉碎した。次いで、高温加熱炉を用いて空气中で 800℃ にて 2 時間加熱処理を行い、酸化珪素で被覆した目的とする活性抑制型酸化チタン粉体を得た。

## 【0052】実施例 4

平均一次粒子径が 49 nm のアナターゼ型微粒子酸化チタンの強凝集体 92 重量部とメチルヒドロジェンポリシロキサン (KF-99P) 8 重量部をイソプロピルアルコール (IPA) 中に投入しよく攪拌した後、IPA を減圧下に加熱して除去した。得られた粉体をアトマイザーを用いて粉碎した。次いで、高温焼成炉を用いて空气中で 750℃ で 1.5 時間加熱処理を行い、目的とする活性抑制型酸化チタン粉体を得た。

## 【0053】比較例 1

実施例 1 において、800℃ で 2 時間加熱の代わりに、送風乾燥機を用いて空气中で 130℃ にて 2 時間加熱を行った他は全て実施例 1 と同様にして改質酸化チタン粉体を得た。

## 【0054】比較例 2

実施例 1 において、800℃ で 2 時間加熱の代わりに、1200℃ にて 2 時間加熱を行った他は全て実施例 1 と同様にして改質酸化チタン粉体を得た。

## 【0055】比較例 3

実施例 1 において、800℃ で 2 時間加熱の代わりに、500℃ にて 2 時間加熱を行った他は全て実施例 1 と同様にして改質酸化チタン粉体を得た。

## 【0056】比較例 4

平均一次粒子径が 17 nm のルチル型微粒子酸化チタン 92 重量部を精製水 800 重量部に分散しスラリーを得た。次いで、この中に珪酸ナトリウム 8 重量部を加えた後、高速攪拌下に 1 規定塩酸を滴下し、pH を 7.0 とした。得られた試料を濾過、水洗した後、送風乾燥機にて 110℃ で 12 時間乾燥した。次いで、アトマイザーを用いて粉碎を行い、湿式法によって酸化珪素を被覆処理した改質酸化チタン粉体を得た。

## 【0057】比較例 5

平均一次粒子径が 17 nm のルチル型微粒子酸化チタンとテトラヒドロジェンテトラメチルシクロテトラシロキサンをそれぞれ別の容器に入れ、両者を 80℃ のデシケータ中に 16 時間保管し、気相で酸化チタン粉末表面にシリコン層を形成させた。この段階で酸化チタン粉末は撥水性を示していた。次いで、高温焼成炉を用いて空气中で 500℃ にて 4 時間加熱を行い、気相法焼成によって酸化珪素を被覆処理した改質酸化チタン粉体を得た。

## 【0058】実施例 5 (サンスクリーン剤)

下記に示す処方に従ってサンスクリーン剤を得た。活性抑制型微粒子酸化亜鉛粉体としては、実施例 1 の微粒子酸化チタンの代わりに、平均一次粒子径が 50 nm の微粒子酸化亜鉛粉末を用いた他は全て実施例 1 と同様にして作製した。そして、活性抑制型微粒子酸化チタン粉体、活性抑制型微粒子酸化亜鉛粉体共にメチルヒドロジェンポリシロキサン (KF-9901) 3 重量% にて被覆し、180℃ で 2 時間加熱処理を行いシリコン処理したものを使用した。なお、配合量の単位は重量% である。

## 【0059】

## 【表 2】



配 合 成 分	配合量 (%)
成分A	
シリコーン処理活性抑制型微粒子酸化チタン粉体 (実施例1)	9
シリコーン処理活性抑制型微粒子酸化亜鉛粉体	15
デカメチルシクロペンタシロキサン	22
トリメチルシロキシケイ酸	3
ポリエーテル変性シリコーン	3
有機系紫外線吸収剤 (パラソルMCX)	10
シリコーンエラストマー	6
メチルフェニルポリシロキサン	10
成分B	
防腐剤	適量
抗酸化剤 (ビタミンC)	0.1
精製水	残量

【0060】成分Aを粗混合した後、ビーズミルを用いて粉砕した。得られたスラリーを攪拌しながら、均一に溶解した成分Bを加えてよく攪拌した後、攪拌ボールと共に容器に充填して製品とした。なお、本製品は使用前によく振って使用した。

【0061】比較例6 (サンスクリーン剤)  
実施例5のシリコーン処理活性抑制型微粒子酸化チタン粉体 (実施例1) の代わりに比較例1の改質酸化チタン粉体を用いた他は全て実施例5と同様にして製品を作製した。

【0062】実施例6 (ファンデーション)  
下記に示す処方に従ってファンデーションを得た。活性抑制型微粒子酸化亜鉛粉体としては、実施例1の微粒子

酸化チタンの代わりに、平均一次粒子径が50nmの微粒子酸化亜鉛粉末を用いた他は全て実施例1と同様にして作製した。なお、フッ素処理顔料としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル塩5重量%処理品を使用した。さらに、シリコーンエラストマー/ジメチルポリシロキサン混練物としては、シリコーンエラストマー濃度が40重量%のものを使用した。配合量の単位は重量%である。抗酸化剤としては、茶葉の乾留・溶媒抽出であって、ポリフェノールなどを含有する茶抽出物を用いた。

【0063】  
【表3】

配 合 成 分	量 (%)
成分A	
活性抑制型微粒子酸化チタン粉体	3
フッ素処理活性抑制型酸化チタン粉体 (実施例4の 活性抑制型酸化チタン粉体をフッ素処理したもの)	10
活性抑制型微粒子酸化亜鉛粉体	5
フッ素処理酸化鉄	5
フッ素処理セリサイト	10
フッ素処理タルク	20
フッ素処理板状硫酸バリウム	30
成分B	
シリコーンエラストマー/ジメチルポリシロキサン混練物	10
パーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン 共変性シリコーン (HLB=1.1)	3
有機系紫外線吸収剤 (パラソルMCX)	3
グリセリン	0.4
イソノナン酸イソノニル	0.5
抗酸化剤 (茶抽出物、蒸発残分換算)	0.1
防腐剤	適量

【0064】成分A、Bをそれぞれミキサーを用いて混合した。混合した成分Aを攪拌しながら、混合した成分Bをゆっくりと滴下した。さらによくミキサーを用いて混合した後、アトマイザーを用いて粉砕を行い、金型を用いて金皿に打型してファンデーションを得た。

【0065】比較例7 (ファンデーション)  
実施例6のフッ素処理活性抑制型微粒子酸化チタン粉体の代わりに、比較例2の改質微粒子酸化チタン粉体を同様にフッ素処理したものを用いた他は全て実施例6と同様にして製品を得た。

【0066】比較例8 (ファンデーション)  
実施例6のフッ素処理活性抑制型微粒子酸化チタン粉体の代わりに、比較例4の改質微粒子酸化チタン粉体を同様にフッ素処理したものを用いた他は全て実施例6と同様にして製品を得た。

【0067】比較例9 (ファンデーション)  
実施例6のフッ素処理活性抑制型微粒子酸化チタン粉体の代わりに、比較例5の改質微粒子酸化チタン粉体を同様にフッ素処理したものを用いた他は全て実施例6と同様にして製品を得た。

【0068】以下、上記の実施例1～4、および比較例1～5で作製した改質酸化チタンの評価結果を表4に示す。

【0069】

【表4】

	光触媒活性	硬さ
実施例1	1	無し
実施例2	1	無し
実施例3	0	無し
実施例4	0	無し
比較例1	11	有り
比較例2	0	有り
比較例3	8	無し
比較例4	3	やや有り
比較例5	1	やや有り

【0070】表4より、本発明の各実施例の酸化亜鉛粉体は、何れも光触媒活性の抑制効果に優れており、かつ硬さが見られないことが判った。これに対して比較例はいずれかの評価項目に問題があることが判った。

【0071】次に上記の実施例5～6、および比較例6～9で作製した各化粧料の評価結果を表5に示す。

【0072】

【表5】

	感触に優れる	脂浮きしない	紫外線防御効果
実施例5	86	80	30
実施例6	93	89	30
比較例6	76	65	30
比較例7	22	65	30
比較例8	60	60	30
比較例9	76	79	30

【0073】表5より、本発明の各実施例は各評価項目に対して何れも優れた効果を示したのに対して、比較例ではいずれかの項目に問題が認められた。

【0074】

【発明の効果】以上のことから、本発明の活性抑制型酸\*

\* 化チタン粉体は、光触媒活性が抑制され、感触に優れ、また本発明の活性抑制型酸化チタン粉体を配合した化粧料が、感触、耐皮脂性、紫外線防御効果に優れていることは明らかである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 脇 祥哲

大阪市旭区赤川1丁目6番28号 大東化成  
工業株式会社内